

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 8 月 25 日 (25.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/077876 A1(51) 国際特許分類: C07C 47/02, 53/126, 69/24, C10M
105/20, 105/24, 105/34, 105/38, 129/24, 129/40, 129/70,
129/74, A61K 7/00 // C10N 30:00, 30:02, 30:08(74) 代理人: 渡辺 喜平 (WATANABE, Kihei); 〒1010041 東京
都千代田区神田須田町一丁目 2 6 番 芝信神田ビ
ル 3 階 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/001223

(22) 国際出願日: 2005 年 1 月 28 日 (28.01.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-020493 2004 年 1 月 28 日 (28.01.2004) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産
株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒
1008321 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番 1 号 Tokyo
(JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 佐藤 治仁 (SATO,
Haruhito) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海
岸 1 番地 1 Chiba (JP). 柏村 孝 (KASHIWAMURA,
Takashi) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海
岸 1 番地 1 Chiba (JP). 岡本 卓治 (OKAMOTO, Takuji)
[JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1
Chiba (JP). 横田 清彦 (YOKOTA, Kiyohiko) [JP/JP]; 〒
2990193 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP).(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

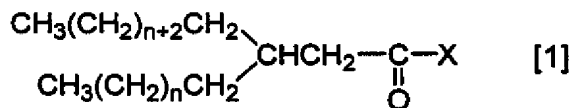
添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受
領の際には再公開される。

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CARBONYL COMPOUND CONTAINING LONG-CHAIN BRANCHED ALKYL GROUP

(54) 発明の名称: 長鎖分岐アルキル基含有カルボニル化合物



biodegradability and is suitable for use in a synthetic lubricating oil. (In the formula, X is hydrogen, hydroxy, alkoxy, or a group derived from a polyol; and n is 4 to 30.)

(57) 要約: 低温流動性に優れ、高沸点を有し、かつ生分解性に優れた長鎖分岐アルキル基含有 1 級カルボニル化合物及び合成潤滑油を提供する。下記式 [1] に示すカルボニル化合物であり、この化合物は、低温流動性に優れ、高沸点を有し、かつ生分解性に優れており、合成潤滑油に好適に使用できる。【化 1】[式中、X は、水素、ヒドロキシ基、アルコキシ基、又はポリオール由来の基であり、n は 4 ~ 30 である。]

WO 2005/077876 A1

明 細 書

長鎖分岐アルキル基含有カルボニル化合物

技術分野

[0001] 本発明は、長鎖分岐アルキル基含有1級カルボニル化合物に関する。さらに詳しくは、低温流動性に優れ、高沸点を有し、かつ生分解性に優れた長鎖分岐アルキル基含有1級アルデヒド、カルボン酸及びカルボン酸エステル、及びこれらを含む合成潤滑油に関する。

背景技術

[0002] エンジン油には、スラッジ等を分散させ、エンジン内を清浄に保つために、アルカリ土類金属塩を代表とする様々な潤滑油添加剤が使用されている。これらの添加剤については、その塩基性が高いほど、使用量が少なくてすむため、経済的に有利である。しかし、添加剤自身の安定性が悪くなり、エンジンの表面に皮膜を形成しゲル化する等の問題がある。このため、脂肪酸の添加による改質がなされている(例えば、特許文献1参照。)

また、2サイクルエンジン油に関しては、機構上、排ガスに同伴されてエンジン油の一部が排出されることから、船外機で使用されるエンジン油等に関しては、生分解性及び熱安定性が求められている。

[0003] エンジン油の添加剤として使用されるカルボン酸には、3-メチルオクタン-3-カルボン酸等の3級カルボン酸、2-エチルヘキサン酸、イソステアリン酸等の2級カルボン酸等が用いられ、長鎖分岐を有する炭素数20以上の1級カルボン酸は知られていない。これらの化合物は、潤滑油添加剤として求められる、低温流動性、低揮発性、生分解性等の性質を十分に満足するものは得られていない。

[0004] また、潤滑油のベースストックには、様々なカルボン酸エステルを使用することが知られている。例えば、木材の伐採に使用されるチェーンソーの潤滑油は、鉱油系が用いられている。しかし、近年、環境問題への配慮から、生分解性を持つ植物系オイル、即ち、菜種油(脂肪酸のトリグリセリド)等を用いることが提案されている(例えば、特許文献2参照。)

[0005] しかし、植物系オイルは、生分解性を有しているものの、不飽和結合を持つことによる不安定性、及び乏しい低温特性等から、潤滑油用途における使用は限られている。

これに関して、熱安定性の改良を目的として合成エステルを利用することが開示されている(例えば、特許文献3参照。)。しかし、良好な低温特性を有するものは得られていない。

[0006] 生分解性を有しつつ、常温における流れ特性の改良を図ったエステル系潤滑油についても開示されている(例えば、特許文献4参照。)。しかし、使用されているカルボン酸は炭素数10までの比較的短鎖のものであり、潤滑油特性を示す重要な指数である粘度指数を十分に満足しうるものとはなっていない。

[0007] また、ペイント塗料、エポキシ樹脂改質、可塑剤、化粧品基剤、安定剤原料等に用いられるカルボン酸は、取り扱い上の問題から、液状で高沸点を有するカルボン酸が望まれているが、この要求を満足する化合物は知られていない。

[0008] 特許文献1:特開昭63-203645号公報

特許文献2:特開平5-230490号公報

特許文献3:特開平5-98276号公報

特許文献4:特表2000-514470号公報

発明の開示

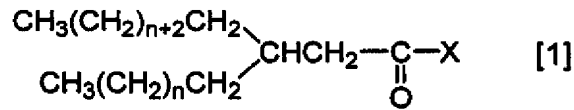
[0009] 本発明は、上記問題に鑑み、低温流動性に優れ、高沸点を有し、かつ生分解性に優れた長鎖分岐アルキル基含有1級カルボニル化合物(アルデヒド、カルボン酸及びカルボン酸エステル)の提供を目的とする。

[0010] 本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、鎖長の長い直鎖アルキル基を有し、ホルミル基、カルボキシル基及びエステル基の β 位に分岐を有し、かつ主鎖と分岐鎖が特定の関係を有する分岐アルキル鎖を含むアルデヒド、カルボン酸及びカルボン酸エステルが、低温流動性に優れ、高沸点を有し、かつ生分解性に優れていることを見出し、本発明を完成させた。

[0011] 即ち、本発明によれば、以下の長鎖分岐アルキル基含有1級カルボニル化合物、合成潤滑油、化粧品基剤、可塑剤及びカルボニル化合物の製造方法が得られる。

1. 下記式[1]に示すカルボニル化合物。

[化1]



[式中、Xは、水素、ヒドロキシ基、アルコキシ基又はポリオール由来の基であり、nは4～30である。]

2. 前記式[1]のnが4～20である1に記載のカルボニル化合物。

3. 前記式[1]のnが4～10の偶数である1に記載のカルボニル化合物。

4. 前記式[1]のnが6である1に記載のカルボニル化合物。

5. 前記式[1]のXが、アルコキシ基(—OR)であり、Rが炭素数6～30の炭化水素基である1～4のいずれかに記載のカルボニル化合物。

6. 前記カルボニル化合物が、ヒンダードアルコール由来のエステル化合物である1～4のいずれかに記載のカルボニル化合物。

7. 前記ヒンダードアルコールが、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン及びネオペンチルグリコールから選択される化合物である6に記載のカルボニル化合物。

8. 上記1～7のいずれかに記載のカルボニル化合物を含む合成潤滑油。

9. 上記1～7のいずれかに記載のカルボニル化合物を含む化粧品基剤。

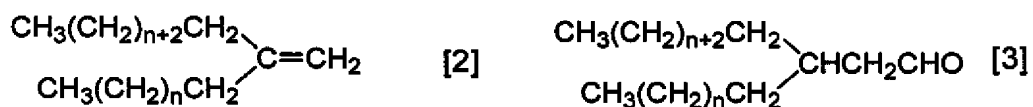
10. 上記1～7のいずれかに記載のカルボニル化合物を含む可塑剤。

11. 下記(a)及び(b)の工程を有する1に記載のカルボニル化合物の製造方法。

(a) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n+2}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (nは4～30である) で表される化合物をメタロセン触媒を用いて二量化し、下記式[2]のビニリデン化合物を合成する工程

(b) 前記式[2]のビニリデン化合物をオキシノ反応条件下で、一酸化炭素及び水素と反応させ、下記式[3]のアルデヒド化合物を合成する工程

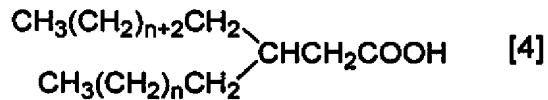
[化2]



12. さらに、下記(c)の工程を有する11に記載のカルボニル化合物の製造方法。

(c) 前記式[3]のアルデヒド化合物を酸化反応条件下で酸化して、下記式[4]のカルボン酸化合物を合成する工程

[化3]



[0012] 本発明によれば、低温流動性に優れ、高沸点を有し、かつ生分解性に優れた長鎖分岐アルキル基含有1級カルボニル化合物を提供できる。

図面の簡単な説明

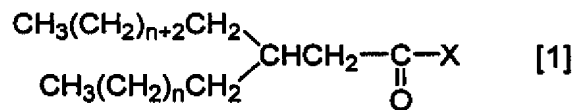
[0013] [図1]本発明のカルボニル化合物の合成スキームを示す図である。

発明を実施するための最良の形態

[0014] 以下、本発明の長鎖分岐アルキル基含有1級カルボニル化合物について説明する。

本発明のカルボニル化合物は、下記式[1]に示す構造を有する。

[化4]



[式中、Xは、水素、ヒドロキシ基、アルコキシ基、又はポリオール由来の基であり、nは4〜30である。]

[0015] 式[1]において、Xは、水素、ヒドロキシ基、アルコキシ基(OR)、又はポリオール由来の基である。即ち、Xが水素であれば、アルデヒド化合物となり、Xがヒドロキシ基であれば、カルボン酸化合物となり、Xがアルコキシ基又はポリオール由来の基であればエステル化合物となる。

[0016] アルコキシ基(OR)のRは、炭素数1〜100の炭化水素基であり、例えば、アルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を示す。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基等の直鎖アルキル基、イソブチル基、イソデシル基、2-エチルヘキシル基、2-オクチル-ドデシル基、ネオペンチル基、t-ブチル基等の分岐アルキル基、シクロヘキシル基、シクロ

ペンチル基、シクロプロピル基等の環状アルキル基が挙げられる。

アルケニル基としては、アリル基、ホモアリル基、ブテニル基等が挙げられる。

[0017] アリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ビフェニル基、ヒドロキシビフェニル基、ビナフチル基等が挙げられる。

アラルキル基としては、ベンジル基、p-トリルメチル基、p-ニトロベンジル基、p-アミノベンジル基、p-クロロベンジル基等が挙げられる。

その他のRとして、2-ブトキシエチル基、n-プロポキシエチル等の主鎖にヘテロ原子を持つものも使用できる。

これらのRのうち、好ましくは、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、イソデシル基、2-エチルヘキシル基、2-オクチルドデシル基、ネオペンチル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、イソステアリル基であり、特に好ましくは、n-ヘキシル基、n-オクチル基、イソステアリル基、イソデシル基、2-エチルヘキシル基、2-オクチルドデシル基、t-ブチル基である。

[0018] ポリオール由来の基としては、エチレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 2-ヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 5-ヘキサジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 5-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、カテコール、ビフェノール、ビナフトール、ネオペンチルグリコール、フィタントリオール、トリメチロールプロパン、ジグリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールエタン、ポリグリセリン等のポリオール類に由来するもの、コレステロール、グルコース、フルクトース、マルトース、キチン、キトサン、ソルビット、マンニット等の天然物由来アルコール類に由来するものが挙げられる。

これらのうち、好ましくは、エチレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 4-ヘキサジオール、1, 5-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、カテコール、コレステロール、グルコース、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールであり、特に好ましくは、エチレングリコール、1, 5-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、グルコース、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトールである。

尚、Xがポリオール由来の基である場合、ポリオールの有する1以上のヒドロキシ基がエステル結合を形成することにより、式[1]に示す構造を1以上有していればよい。

[0019] 特に、ヒンダードアルコール由来のエステル化合物であるカルボニル化合物が耐熱性、酸化安定性に優れるため好ましい。具体的に、ヒンダードアルコールとしては、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン及びネオペンチルグリコールが好ましく使用できる。

[0020] 式[1]のnは、4〜30の整数である。nが4未満では、沸点が低く、揮発成分が発生しやすいため、潤滑油又は潤滑油添加剤として使用する場合に問題となり、nが30を超えると、粘度が高すぎたり、また、固体となってしまう等の問題が発生する。好ましくは、nは4〜20の整数であり、さらに好ましくは、4〜20の偶数、なかでもnが4〜10の偶数の場合が好ましい。

[0021] 式[1]に示される長鎖分岐アルキル基含有1級アルデヒド化合物の具体例としては、3-ヘキシルウンデカナール、3-オクチルトリデカナール、3-デシルペンタデカナール、3-ドデシルヘプタデカナール、3-テトラデシルノナデカナール、3-ヘキサデシルイコサナール、3-オクタデシルトリコサナール、3-エイコシルペンタコサナール、3-ドコサニルヘプタコサナール等が挙げられる。

[0022] 式[1]に示される長鎖分岐アルキル基含有1級カルボン酸の具体例としては、3-ヘキシルウンデカン酸、3-オクチルトリデカン酸、3-デシルペンタデカン酸、3-ドデシルヘプタデカン酸、3-テトラデシルノナデカン酸、3-ヘキサデシルイコサン酸、3-オクタデシルトリコサン酸、3-エイコシルペンタコサン酸、3-ドコサニルヘプタコサン酸等が挙げられる。

[0023] 式[1]に示される長鎖分岐アルキル基含有1級エステル化合物の具体例としては、3-ヘキシルウンデカン酸メチル、3-ヘキシルウンデカン酸エチル、3-ヘキシルウンデカン酸(n-プロピル)、3-ヘキシルウンデカン酸(n-ブチル)、3-ヘキシルウンデカン酸アリル、3-ヘキシルウンデカン酸ホモアリル、3-ヘキシルウンデカン酸(1-ブテニル)、3-ヘキシルウンデカン酸(2-ブテニル)、3-ヘキシルウンデカン酸(n-ブトキシエチル)、3-ヘキシルウンデカン酸(n-プロポキシエチル)、3-ヘキシルウンデカン酸イソブチル、3-ヘキシルウンデカン酸イソデシル、3-ヘキシルウンデカン酸(2

ーエチルヘキシル)、3-ヘキシルウンデカン酸(2-オクチルドデシル)、3-ヘキシルウンデカン酸ネオペンチル、3-ヘキシルウンデカン酸(t-ブチル)、3-ヘキシルウンデカン酸シクロヘキシル、3-ヘキシルウンデカン酸シクロペンチル、3-ヘキシルウンデカン酸シクロプロピル、3-ヘキシルウンデカン酸フェニル、3-ヘキシルウンデカン酸(p-トリル)、3-ヘキシルウンデカン酸(m-トリル)、3-ヘキシルウンデカン酸(o-トリル)、3-ヘキシルウンデカン酸(1-ナフチル)、3-ヘキシルウンデカン酸(2-ナフチル)、3-ヘキシルウンデカン酸ビフェニル、3-ヘキシルウンデカン酸ベンジル、3-ヘキシルウンデカン酸-1, 4-シクロヘキサンジオールエステル類、3-ヘキシルウンデカン酸-カテコールエステル類、3-ヘキシルウンデカン酸-ビフェノールエステル類、3-ヘキシルウンデカン酸-ビナフトールエステル類、3-ヘキシルウンデカン酸-エチレングリコールエステル類、3-ヘキシルウンデカン酸-1, 2-ブタンジオールエステル類、3-ヘキシルウンデカン酸-1, 5-ヘキサンジオールエステル類、3-ヘキシルウンデカン酸-1, 6-ヘキサンジオールエステル類、3-ヘキシルウンデカン酸-2, 5-ヘキサンジオールエステル類、3-ヘキシルウンデカン酸-ジエチレングリコールエステル類、3-ヘキシルウンデカン酸-ネオペンチルグリコールエステル類、3-ヘキシルウンデカン酸-1, 4-フィタントリオールエステル類、3-ヘキシルウンデカン酸-トリメチロールプロパンエステル類、3-ヘキシルウンデカン酸-ジグリセリンエステル類、3-ヘキシルウンデカン酸-ペンタエリスリトールエステル類、3-ヘキシルウンデカン酸-ポリグリセリンエステル類、3-ヘキシルウンデカン酸-コレステロールエステル類、3-ヘキシルウンデカン酸-グルコースエステル類、3-ヘキシルウンデカン酸-フルクトースエステル類、3-ヘキシルウンデカン酸-マルトースエステル類、3-ヘキシルウンデカン酸-キチンエステル類、3-ヘキシルウンデカン酸-キトサンエステル類、3-ヘキシルウンデカン酸-ソルビットエステル類、3-ヘキシルウンデカン酸-マンニットエステル類、

- [0024] 3-オクチルトリデカン酸メチル、3-オクチルトリデカン酸エチル、3-オクチルトリデカン酸(n-プロピル)、3-オクチルトリデカン酸(n-ブチル)、3-オクチルトリデカン酸アリル、3-オクチルトリデカン酸ホモアリル、3-オクチルトリデカン酸(1-ブテニル)、3-オクチルトリデカン酸(2-ブテニル)、3-オクチルトリデカン酸(n-ブトキシエチル)

、3-オクチルトリデカン酸(n-プロポキシエチル)、3-オクチルトリデカン酸イソブチル、3-オクチルトリデカン酸イソデシル、3-オクチルトリデカン酸(2-エチルヘキシル)、3-オクチルトリデカン酸(2-オクチルドデシル)、3-オクチルトリデカン酸ネオペンチル、3-オクチルトリデカン酸(t-ブチル)、3-オクチルトリデカン酸シクロヘキシル、3-オクチルトリデカン酸シクロペンチル、3-オクチルトリデカン酸シクロプロピル、3-オクチルトリデカン酸フェニル、3-オクチルトリデカン酸(p-トリル)、3-オクチルトリデカン酸(m-トリル)、3-オクチルトリデカン酸(o-トリル)、3-オクチルトリデカン酸(1-ナフチル)、3-オクチルトリデカン酸(2-ナフチル)、3-オクチルトリデカン酸ビフェニル、3-オクチルトリデカン酸ベンジル、3-オクチルトリデカン酸-1, 4-シクロヘキサンジオールエステル類、3-オクチルトリデカン酸-カテコールエステル類、3-オクチルトリデカン酸-ビフェノールエステル類、3-オクチルトリデカン酸-ビナフトールエステル類、3-オクチルトリデカン酸-エチレングリコールエステル類、3-オクチルトリデカン酸-1, 2-ブタンジオールエステル類、3-オクチルトリデカン酸-1, 5-ヘキサンジオールエステル類、3-オクチルトリデカン酸-1, 6-ヘキサンジオールエステル類、3-オクチルトリデカン酸-2, 5-ヘキサンジオールエステル類、3-オクチルトリデカン酸-ジエチレングリコールエステル類、3-オクチルトリデカン酸-ネオペンチルグリコールエステル類、3-オクチルトリデカン酸-1, 4-フィタントリオールエステル類、3-オクチルトリデカン酸-トリメチロールプロパンエステル類、3-オクチルトリデカン酸-ジグリセリンエステル類、3-オクチルトリデカン酸-ペンタエリスリトールエステル類、3-オクチルトリデカン酸-ポリグリセリンエステル類、3-オクチルトリデカン酸-コレステロールエステル類、3-オクチルトリデカン酸-グルコースエステル類、3-オクチルトリデカン酸-フルクトースエステル類、3-オクチルトリデカン酸-マルトースエステル類、3-オクチルトリデカン酸-キチンエステル類、3-オクチルトリデカン酸-キトサンエステル類、3-オクチルトリデカン酸-ソルビットエステル類、3-オクチルトリデカン酸-マンニットエステル類、

[0025] 3-デシルペンタデカン酸メチル、3-デシルペンタデカン酸エチル、3-デシルペンタデカン酸(n-プロピル)、3-デシルペンタデカン酸(n-ブチル)、3-デシルペンタデカン酸アリル、3-デシルペンタデカン酸ホモアリル、3-デシルペンタデカン酸(1-

ブテニル)、3-デシルペンタデカン酸(2-ブテニル)、3-デシルペンタデカン酸(n-ブトキシエチル)、3-デシルペンタデカン酸(n-プロポキシエチル)、3-デシルペンタデカン酸イソブチル、3-デシルペンタデカン酸イソデシル、3-デシルペンタデカン酸(2-エチルヘキシル)、3-デシルペンタデカン酸(2-オクチルドデシル)、3-デシルペンタデカン酸ネオペンチル、3-デシルペンタデカン酸(t-ブチル)、3-デシルペンタデカン酸シクロヘキシル、3-デシルペンタデカン酸シクロペンチル、3-デシルペンタデカン酸シクロプロピル、3-デシルペンタデカン酸フェニル、3-デシルペンタデカン酸(p-トリル)、3-デシルペンタデカン酸(m-トリル)、3-デシルペンタデカン酸(o-トリル)、3-デシルペンタデカン酸(1-ナフチル)、3-デシルペンタデカン酸(2-ナフチル)、3-デシルペンタデカン酸ビフェニル、3-デシルペンタデカン酸ベンジル、3-デシルペンタデカン酸-1, 4-シクロヘキサンジオールエステル類、3-デシルペンタデカン酸-カテコールエステル類、3-デシルペンタデカン酸-ビフェノールエステル類、3-デシルペンタデカン酸-ビナフトールエステル類、3-デシルペンタデカン酸-エチレングリコールエステル類、3-デシルペンタデカン酸-1, 2-ブタンジオールエステル類、3-デシルペンタデカン酸-1, 5-ヘキサンジオールエステル類、3-デシルペンタデカン酸-1, 6-ヘキサンジオールエステル類、3-デシルペンタデカン酸-2, 5-ヘキサンジオールエステル類、3-デシルペンタデカン酸-ジエチレングリコールエステル類、3-デシルペンタデカン酸-ネオペンチルグリコールエステル類、3-デシルペンタデカン酸-1, 4-フィタントリオールエステル類、3-デシルペンタデカン酸-トリメチロールプロパンエステル類、3-デシルペンタデカン酸-ジグリセリンエステル類、3-デシルペンタデカン酸-ペンタエリスリトールエステル類、3-デシルペンタデカン酸-ポリグリセリンエステル類、3-デシルペンタデカン酸-コレステロールエステル類、3-デシルペンタデカン酸-グルコースエステル類、3-デシルペンタデカン酸-フルクトースエステル類、3-デシルペンタデカン酸-マルトースエステル類、3-デシルペンタデカン酸-キチンエステル類、3-デシルペンタデカン酸-キトサンエステル類、3-デシルペンタデカン酸-ソルビットエステル類、3-デシルペンタデカン酸-マンニットエステル類、

[0026] 3-ドデシルヘプタデカン酸メチル、3-ドデシルヘプタデカン酸エチル、3-ドデシ

ルヘプタデカン酸(n-プロピル)、3-ドデシルヘプタデカン酸(n-ブチル)、3-ドデシルヘプタデカン酸アリル、3-ドデシルヘプタデカン酸ホモアリル、3-ドデシルヘプタデカン酸(1-ブテニル)、3-ドデシルヘプタデカン酸(2-ブテニル)、3-ドデシルヘプタデカン酸(n-ブトキシエチル)、3-ドデシルヘプタデカン酸(n-プロポキシエチル)、3-ドデシルヘプタデカン酸イソブチル、3-ドデシルヘプタデカン酸イソデシル、3-ドデシルヘプタデカン酸(2-エチルヘキシル)、3-ドデシルヘプタデカン酸(2-オクチルドデシル)、3-ドデシルヘプタデカン酸ネオペンチル、3-ドデシルヘプタデカン酸(t-ブチル)、3-ドデシルヘプタデカン酸シクロヘキシル、3-ドデシルヘプタデカン酸シクロペンチル、3-ドデシルヘプタデカン酸シクロプロピル、3-ドデシルヘプタデカン酸フェニル、3-ドデシルヘプタデカン酸(p-トリル)、3-ドデシルヘプタデカン酸(m-トリル)、3-ドデシルヘプタデカン酸(o-トリル)、3-ドデシルヘプタデカン酸(1-ナフチル)、3-ドデシルヘプタデカン酸(2-ナフチル)、3-ドデシルヘプタデカン酸ビフェニル、3-ドデシルヘプタデカン酸ベンジル、3-ドデシルヘプタデカン酸-1, 4-シクロヘキサンジオールエステル類、3-ドデシルヘプタデカン酸-カテコールエステル類、3-ドデシルヘプタデカン酸-ビフェノールエステル類、3-ドデシルヘプタデカン酸-ビナフトールエステル類、3-ドデシルヘプタデカン酸-エチレングリコールエステル類、3-ドデシルヘプタデカン酸-1, 2-ブタンジオールエステル類、3-ドデシルヘプタデカン酸-1, 5-ヘキサンジオールエステル類、3-ドデシルヘプタデカン酸-1, 6-ヘキサンジオールエステル類、3-ドデシルヘプタデカン酸-2, 5-ヘキサンジオールエステル類、3-ドデシルヘプタデカン酸-ジエチレングリコールエステル類、3-ドデシルヘプタデカン酸-ネオペンチルグリコールエステル類、3-ドデシルヘプタデカン酸-1, 4-フィタントリオールエステル類、3-ドデシルヘプタデカン酸-トリメチロールプロパンエステル類、3-ドデシルヘプタデカン酸-ジグリセリンエステル類、3-ドデシルヘプタデカン酸-ペンタエリスリトールエステル類、3-ドデシルヘプタデカン酸-ポリグリセリンエステル類、3-ドデシルヘプタデカン酸-コレステロールエステル類、3-ドデシルヘプタデカン酸-グルコースエステル類、3-ドデシルヘプタデカン酸-フルクトースエステル類、3-ドデシルヘプタデカン酸-マルトースエステル類、3-ドデシルヘプタデカン酸-キチンエステル類、3-ドデシルヘプタデカン酸

ーキトサンエステル類、3-ドデシルヘプタデカン酸-ソルビットエステル類、3-ドデシルヘプタデカン酸-マンニトエステル類等が挙げられる。

[0027] 尚、ここでは長鎖分岐アルキル基含有1級エステル化合物の例として、式[1]中、 n が4, 6, 8, 10の例を記載したが、これらに限られず、上述した範囲において n を適宜選択できる。

[0028] 次に、本発明の式[1]に示すカルボニル化合物の製造方法について説明する。

図1は、本発明のカルボニル化合物の合成スキームを示す図である。

出発化合物としては、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n+2}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (n は4-30である)で表される α -オレフィン化合物を使用する。この化合物から、図1中、式[2]で示されるビニリデン化合物を合成する。ビニリデン化合物は、この化合物を、メタロセン触媒等を用いて2量化することで合成できる(工程a)。

メタロセン触媒としては、例えば、ジルコノセンジクロリド、ビス(n -ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビスインデニルジルコニウムジクロリド、ビス(2-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド、エチレンビスインデニルジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビスインデニルジルコニウムジクロリド、イソプロピリデンビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリドを使用できる。

[0029] このビニリデン化合物をカルボニル化することで、アルデヒド化合物(図1中、式[3])、カルボン酸化合物(図1中、式[4])が得られる。

具体的には、式[2]のビニリデン化合物をオキシ反応条件下で、一酸化炭素及び水素と反応させ、下記式[3]のアルデヒド化合物を合成する工程(工程b)、式[3]のアルデヒド化合物を酸化反応条件下で酸化して、式[4]のカルボン酸化合物を合成する工程(工程c)が挙げられる。

[0030] 尚、式[4]のカルボン酸化合物を合成する他の方法としては、 α -オレフィンの2量化ビニリデン化合物に、Vilsmeier反応を経由する方法、又は対応するハロゲン化合物よりグリニャール試薬、リチウム試薬等の求核性化合物を調製し、これに二酸化炭素、炭酸ジメチル、ジメチルホルムアミド等を反応させた後に、目的のカルボン酸を得る方法等が挙げられる。

[0031] エステル化合物〔図1中、式[6]〕を得る方法としては、対応するハロゲン化物〔図1中、式[5]〕より調製したグリニヤール試薬、リチウム試薬等の求核試薬に、炭酸ジメチル等の炭酸エステル類を反応させる方法や、上記の方法で得たカルボン酸〔図1中、式[4]〕とアルコール類を、酸又は塩基触媒の存在化、加熱脱水する方法、さらに、カルボン酸を塩化チオニル等の試薬を用いて、酸塩化物に誘導し、その後、アルコールと反応させる方法等が挙げられる。

[0032] 本発明のカルボニル化合物は、低温流動性に優れ、高沸点を有し、かつ生分解性に優れている。そのため、合成潤滑油の添加剤として好適に使用できる。

本発明の合成潤滑油は、上述した式[1]に示すカルボニル化合物を含んでいる。これらカルボニル化合物のなかでも、3-オクチルトリデカン酸メチル、3-オクチルトリデカン酸、3-オクチルトリデカン酸イソブチル、3-オクチルトリデカン酸(2-エチルヘキシル)、3-オクチルトリデカン酸-(1, 5-ヘキサンジオールエステル類)、3-オクチルトリデカン酸-ネオペンチルグリコールエステル類、3-オクチルトリデカン酸(トリメチロールプロパンエステル類)、3-オクチルトリデカン酸-(ペンタエリスリトールエステル類)、3-ヘキシルウンデカン酸メチル、3-ヘキシルウンデカン酸、3-ヘキシルウンデカナール、3-ヘキシルウンデカン酸イソブチル、3-ヘキシルウンデカン酸(2-エチルヘキシル)、3-ヘキシルウンデカン酸(1, 5-ヘキサンジオールエステル類)、3-ヘキシルウンデカン酸-ネオペンチルグリコールエステル類、3-ヘキシルウンデカン酸(トリメチロールプロパンエステル類)、3-デシルペンタデカン酸メチル、3-デシルペンタデカン酸、3-デシルペンタデカナール、3-デシルペンタデカン酸イソブチルが好ましく、特に、3-オクチルトリデカン酸メチル、3-オクチルトリデカン酸、3-オクチルトリデカナール、3-オクチルトリデカン酸イソブチル、3-オクチルトリデカン酸(2-エチルヘキシル)、3-オクチルトリデカン酸-(1, 5-ヘキサンジオールエステル類)、3-オクチルトリデカン酸-(ネオペンチルグリコールエステル類)、3-オクチルトリデカン酸(トリメチロールプロパンエステル類)、3-オクチルトリデカン酸-(ペンタエリスリトールエステル類)が好ましい。

[0033] 合成潤滑油に含まれるその他の成分としては、潤滑油において一般に使用されるベース油、清浄分散剤、粘度調整剤を挙げることができる。

[0034] 本発明の合成潤滑油は、低温流動性に優れ、高沸点を有し、かつ生分解性に優れている長鎖分岐アルキル基含有1級カルボニル化合物を使用しているので、優れた潤滑性能を有し、しかも、環境負荷が少ない。従って、エンジン、チェーンソー、軸受け油、切削油等に使用される潤滑油として好適に使用できる。

[0035] また、本発明のカルボニル化合物のうち、上記式[1]のXが、アルコキシ基(−OR)であり、Rが炭素数6〜30の炭化水素基である場合に、化粧品基剤及び可塑剤に好適に使用できる。

化粧品基剤としては、特に、3-オクチルトリデカン酸2-オクチルドデシル、3-オクチルトリデカン酸イソステアシル、3-オクチルトリデカン酸2-エチルヘキシル、3-オクチルトリデカン酸オクチルドデシル、3-オクチルトリデカン酸ヘキシル、3-オクチルトリデカン酸ヘキシルデシル、3-オクチルトリデカン酸シクロヘキシルが好ましい。

可塑剤としては、特に、3-オクチルトリデカン酸オクチル、3-オクチルトリデカン酸2-エチルヘキシル、3-オクチルトリデカン酸イソデシル、3-オクチルトリデカン酸トリデシル、3-オクチルトリデカン酸イソノニル、3-オクチルトリデカン酸デシル、3-オクチルトリデカン酸イソステアシル、3-オクチルトリデカン酸ステアシルが好ましい。

[実施例]

[0036] 以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

尚、化合物の同定及び評価は、下記の方法にて行なった。

(1) NMR

日本電子(株)製、JNM-LA500を用いて測定を行なった。

(2) GC-MS

キャリアガスにヘリウムを用い、カラムはDB-1HTを用い、100〜330℃(10℃/分)昇温で昇温を行なった。検出方法はEI及びCI法を用いた。

(3) 生分解性評価

JIS K6950に準じ、タイテック社製BODテスターを用いて、試料濃度100ppm、

活性汚泥濃度30ppm、25℃の条件下で28日間測定した。尚、活性汚泥は市原市松ヶ島下水処理場返送汚泥を使用した。

[0037] 実施例1

本発明のエステル化合物として、3-オクチルトリデカン酸メチルエステルを合成した。

[合成方法]

2-オクチルドデカノール10g (33.49mmol、アルドリッチ社製)とトリフェニルホスフィン8.8g (33.5mmol、関東化学社製)を脱水ジクロロメタン100mlに溶解し氷冷した。これに、N-ブロモコハク酸イミド6.0g (33.9mmol、和光純薬社製)を徐々に加えた後、室温で3時間攪拌した。減圧下、溶媒を留去し、残渣にヘキサンを加え沈殿を濾別し、ろ液を濃縮することにより2-オクチル-1-ブロモドデカン10.0g (27.6mmol)を得た。

[0038] 窒素気流下、マグネシウム3g (123.3mmol)を脱水テトラヒドロフラン溶液30mlに懸濁させ、ジブromoエタンでマグネシウムを活性化させた。これに、合成した2-オクチル-1-ブロモドデカン8.0g (22.1mmol)の脱水テトラヒドロフラン溶液120mlを滴下した。滴下終了後、さらに2時間攪拌した。反応混合物を氷冷し、炭酸ジメチル2.0ml (23.7mmol)を加えた後、室温(25℃)で一晩攪拌を行なった。反応溶液を濾過後、濾液に希塩酸を加え、ヘキサンを用いて抽出を行なった後、減圧下、溶媒を留去した。残渣を、0.15mmHg、オイルバス温度180〜190℃の条件で蒸留することにより、3-オクチルトリデカン酸メチルエステル5.0g (14.7mmol)を無色オイルとして得た。この化合物は-20℃に冷却しても流動性を失うことが無かった。

合成した3-オクチルトリデカン酸メチルエステルの、¹H-NMR、¹³C-NMR及びGC-MSの測定結果を以下に示す。

[0039] [¹H-NMR(CDCl₃)]

0.88(t, J=14Hz, 6H, CH₃), 1.26(CH₂, 32H), 1.84(m, 1H, CH), 2.23(d, J=14Hz, 2H, CH₂CO), 3.65(s, 3H, OCH₃)

[¹³C-NMR(CDCl₃)]

14.00(CH₃):22.58(CH₂-CH₃):26.41, 29.20, 29.24, 29.47, 29.5

1, 29. 78, 31. 81, 33. 79(以上、 CH_2):34. 95(CH):38. 99($\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$):51. 21(OCH_3):174. 03($\text{C}=\text{O}$)

[GC-MS]

341($\text{M}^+ + 1$), 227($\text{M}^+ - (\text{C}_8\text{H}_{17}) + 1$), 199($\text{M}^+ - (\text{C}_{10}\text{H}_{21}) + 1$)

[0040] 実施例2

本発明のカルボン酸化合物として、3-オクチルトリデカン酸を合成した。

[合成方法]

窒素気流下、3-オクチルトリデカン酸メチルエステル5. 0g(14. 7mmol)に水酸化カリウム1. 7g(43. 5mmol)の水溶液30mlを加え、80℃で5時間加熱した。反応溶液を希塩酸で酸性にした後、エーテル抽出することにより3-オクチルトリデカン酸4. 2g(13. 1mmol)を無色オイルとして得た。

この化合物は-20℃に冷却しても流動性を失うことが無く、低温流動性に優れていた。

[0041] JIS K2269に準じ、3-オクチルトリデカン酸の流動点を測定した。その結果、流動点は-37℃であった。一方、近似する化合物であるイソステアリン酸(2-n-ヘプチルウンデカン酸)の流動点は-20℃(化学工業日報社「14303の化学商品」より)である。また、近似する化合物である2-オクチルドデカン酸は、融点35℃の固体である。

以上より、本発明の化合物である3-オクチルトリデカン酸は、分子量が大きいにもかかわらず低温流動性に優れていることが確認できた。

[0042] 合成した3-オクチルトリデカン酸の、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR及びGC-MSの測定結果を以下に示す。

[^1H -NMR(CDCl_3)]

0. 88(t, $J=14. 0\text{Hz}$, 6H, CH_3), 1. 26(32H, CH_2), 1. 84(m, 1H, CH), 2. 26(d, $J=13. 0\text{Hz}$, 2H, CH_2CO)

[^{13}C -NMR(CDCl_3)]

14. 00(CH_3):22. 59(CH_2-CH_3):26. 39, 29. 21, 29. 26, 29. 48, 29. 54, 29. 78, 31. 80, 33. 67(以上、 CH_2):34. 77(CH):38. 94(CH_2CO):179

. 53 (C=O)

[GC-MS]

326 (M^+), 213 ($M^+ - (C_8H_{17})$), 141 ($M^+ - (C_{10}H_{21})$)

[0043] 実施例3

本発明のアルデヒド化合物として、3-オクチルトリデカナールを合成した。

[合成方法]

窒素気流下、マグネシウム3g (123.3mmol)を脱水テトラヒドロフラン溶液30mlに懸濁させ、ジブロモエタンでマグネシウムを活性化させた。

実施例1の方法で得た、2-オクチル-1-ブロモデカン8.0g (22.1mmol)の脱水テトラヒドロフラン溶液120mlを滴下し、滴下終了後、更に2時間撹拌した。反応混合物を氷冷し、脱水ジメチルホルムアミド5.0ml (66.3mmol、関東化学社製)を加えた後、室温(25℃)にて一晩撹拌を行なった。ろ液に希塩酸を加え、ヘキサンを用いて抽出を行ない、減圧下溶媒を留去した。残渣を真空蒸留することにより、3-オクチルトリデカナールを無色オイルとして得た。

この化合物は、-20℃に冷却しても流動性を失うことはなかった。

合成した3-オクチルトリデカナールの、 1H -NMR、 ^{13}C -NMR及びGC-MSの測定結果を以下に示す。

[0044] [1H -NMR ($CDCl_3$)]

0.88 (t, $J=14Hz$, 6H, CH_3), 1.26 (CH_2 , 32H), 1.95 (m, 1H, CH), 2.32 (dd, $J=6.7, 2.4Hz$, 2H, $CH_2C(O)H$), 9.75 (t, $J=2.4Hz$, 1H, C(O)H)

[^{13}C -NMR ($CDCl_3$)]

14.00 (CH_3): 22.55 (CH_2-CH_3): 26.56, 29.18, 29.23, 29.44, 29.49, 29.74, 31.77, 34.08 (以上、 CH_2): 32.91 (CH): 48.51 ($CH_2-C(O)H$), 203.17 (C=O)

[GC-MS]

311 ($M^+ + 1$)

[0045] 実施例1又は2で合成した3-オクチルトリデカン酸、3-オクチルトリデカン酸メチ

ルエステル、及び、比較例1として、2-エチルヘキサン酸メチルエステル(2-エチルヘキサン酸(和光純薬社製)とメタノールより、常法により合成したもの)について生分解性試験を実施した。結果を表1に示す。

[0046] [表1]

化合物名	生分解度 (%)
3-オクチルトリデカン酸 (実施例2)	62.7
3-オクチルトリデカン酸メチル エステル (実施例1)	52.3
2-エチルヘキサン酸メチルエステル (比較例1)	25.7

[0047] 表1に示した結果から、本発明の長鎖分岐アルキル基含有1級カルボニル化合物が高い生分解性を有していることが確認できた。また、比較例1であるエステル化合物は、生分解性が低く、生分解性を必要とする分野では使用できないことが確認できた。

[0048] 実施例4

ヒンダードアルコールを使用したエステルとして、トリ(3-オクチルトリデカン酸)トリメチロールプロパンエステルを合成した。

[合成方法]

500mlの4つ口フラスコに攪拌機、温度計、滴下ロート、ガス放出管付きジムローコンデンサーを取付け、溶媒としてトルエン80ml、塩化チオニル76.4ml(1.04mol)を加え、窒素気流下、55℃に保った。

次に、実施例2で合成した3-オクチルトリデカン酸285g(0.873mol)とトルエン20mlの混合溶液を攪拌しながら徐々に滴下したところ、発熱してSO₂ガスとHClガスが発生した。約1時間でガスの発生がなくなったので、ジムローコンデンサーに蒸留ヘッドを取りつけ、温度を95℃に上げ、過剰の塩化チオニルを除去した。このようにして、3-オクチルトリデカン酸の酸ハロゲン化物を得た。

次に、蒸留ヘッドを再びジムローコンデンサーに変え、トリメチロールプロパン[和光純薬工業製:1,1,1-トリス(ヒドロキシメチル)プロパン]39g(0.29mol)と脱水ピリ

ジン75mlの混合溶液をゆっくりと滴下した。4時間還流させた後、室温まで冷却した。反応溶液から析出したピリジン塩酸塩をろ別し、残りのろ液を水500mlに注ぎ込んだ。分液ロートにより2回水洗し、重曹水により3回洗浄の後、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。乾燥剤をろ別後、溶媒を留去し薄黄色の透明な液体302gを得た。

- [0049] 合成したトリ(3-オクチルトリデカン酸)トリメチロールプロパンエステルの、 $^1\text{H-NMR}$ の測定結果を以下に示す。

$[^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)]$

0.90(21H, CH_3), 1.29(50H, CH_2), 2.35(6H, CH_2CO), 4.00(s, 6H, CH_2O)

- [0050] 上記で合成したトリエステルについて酸化安定度試験を行ない、試験前後の粘度を測定した。酸化安定度試験はJIS K2514に準じて行い、銅及び鋼触媒の存在下で140℃、24時間加熱した後、40℃及び100℃の動粘度を測定した。そして、動粘度の変化(増加)の少ないものを酸化安定性に優れるとした。

また、本エステルの特徴を表す流動点については、JIS K2269に準じ測定した。それらの結果を表2に示す。

尚、比較例2として、市販のトリ(オレイン酸)トリメチロールプロパンエステルも同様の試験を行った。

- [0051] [表2]

	トリ (3-オクチルトリデカン酸) トリメチ ロールプロパンエステル (実施例4)		トリ (オレイン酸) トリメチロールプロパン エステル (比較例2)	
	40℃における動粘度 (mm ² /s)	100℃における動粘度 (mm ² /s)	40℃における動粘度 (mm ² /s)	100℃における動粘度 (mm ² /s)
加熱前	62.76	9.95	47.96	9.66
140℃、 24時間加熱後	67.28	10.24	60.91	11.24
動粘度変化率	1.07	1.03	1.27	1.16
流動点 (℃)	-50以下		-47.5	

[0052] 表2に示すように、本発明のカルボニル化合物であるトリ(3-オクチルトリデカン酸)トリメチロールプロパンエステル(実施例4)は、トリ(オレイン酸)トリメチロールプロパンエステル(比較例)よりも加熱後の動粘度の変化が小さく酸化安定性に優れていた。また、実施例4のエステルは、低温流動性が比較例のエステルよりも優れており、潤滑油基油として用いるのに好適である。

[0053] 実施例5

化粧品基材として、3-オクチルトリデカン酸2-オクチルドデシルを製造し、評価した。

[合成方法]

実施例4と同様の操作を行い、3-オクチルトリデカン酸285g (0.873mol)を酸ハロゲン化物とした。

次に、2-オクチル-1-ドデカノール250g (0.873mol)と脱水ピリジン75mlの混合溶液をゆっくりと滴下した。4時間還流させた後、室温まで冷却した。反応溶液から析出したピリジン塩酸塩を濾別し、残りの濾液を水500ミリリットルに注ぎ込んだ。分液ロートにより2回水洗し、重曹水により3回洗浄の後、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。乾燥剤を濾別後、カラム処理を行い目的物を無色オイルとして480g得た。

[0054] 合成した3-オクチルトリデカン酸2-オクチルドデシルの、 ^1H -NMRの測定結果を以下に示す。

$[^1\text{H}\text{-NMR}(\text{CDCl}_3)]$

0.92 (12H, CH_3), 1.30 (70H, CH_2), 2.30 (2H, CH_2CO), 3.98 (2H, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$)

[0055] 上記で合成した3-オクチルトリデカン酸2-オクチルドデシルと、比較例3としてカルボン酸部分をイソステアリン酸としたイソステアリン酸2-オクチルドデシルを、実施例5と同様にして合成し、生分解性評価を実施した。

結果を表3に示す。

[0056] [表3]

化合物名	生分解度 (%)
3-オクチルトリデカン酸2-オクチルドデシル (実施例5)	50.1
イソステアリン酸2-オクチルドデシル (比較例3)	39.5

[0057] 表3に示すように、実施例5で得た3-オクチルトリデカン酸2-オクチルドデシルは生分解性に優れており、また、皮膚に対してもマイルドで伸びがよく、各種化粧品用

基剤として用いるのに好適であることが確認できた。

[0058] 実施例6

本発明のカルボニル化合物の製造方法(α -オレフィンからのオキシカルボン酸の合成)を行なった。

(1)メタロセン錯体を用いた1-デセンの二量化

窒素置換した5Lの三つ口フラスコに、1-デセン(3.0kg)、ジルコノセンジクロライド(メタロセン錯体:0.9グラム, 3mmol)及びメチルアルモキサン(アルベマール社製、8mmol[Al換算])を順次添加し、室温(−20°C)で攪拌を行った。反応液は黄色から赤褐色に変化した。反応48時間後、メタノールで反応を停止させ、続いて、塩酸水溶液を反応液に添加し、有機層を洗浄した。

次に、有機層を減圧蒸留し、二量化の留分2.5kgを得た。この留分をガスクロマトグラフィー及びGC-MSで分析したところ、二量体ビニリデンオレフィンの純度は97%であり、アルカン類は含まれていなかった。

[0059] (2)オキシ反応を用いた3-オクチルトリデカナールの合成

窒素置換したオートクレーブにトルエン20ml、ストレム社製ヒドロカルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(I)(91.8mg, 0.01mmol)、上記(1)で合成したビニリデン化合物18g(64mmol)を加えた。水素／一酸化炭素の混合ガス(1／1、モル比)を圧力2.5MPaとし、反応温度80°Cの条件で15時間反応を行なった。オートクレーブを冷却し、脱圧後水酸化ナトリウム水溶液を加え攪拌した。反応混合物を取り出し、有機層を分離後、無水硫酸マグネシウムで乾燥を行なった。減圧蒸留することにより目的物を14.1g得た。ガスクロマトグラフィーで分析したところ、純度は96%であり、 $^1\text{H-NMR}$ 及び $^{13}\text{C-NMR}$ で分析したところ、実施例3で得られた化合物と同様であった。

[0060] (3)3-オクチルトリデカナールの酸化による3-オクチルトリデカン酸の合成

ガラス性反応容器に、3-オクチルトリデカナール14g、ストレム社製ナフテン酸コバルト53%鉱油溶液(Co含量6%)1mlを加え、空気を6L/hで吹き込みながら、温度を60°Cにし8時間反応させた。反応を停止し水洗後、減圧蒸留することにより、目的物である3-オクチルトリデカン酸12.3gを得た。

ガスクロマトグラフィーで分析したところ、純度は94%であり、得られた化合物を¹H-NMR及び¹³C-NMRで分析したところ、実施例2で得られた化合物と同様であった。

[0061] 参考例

トリエチルアルミニウムを使用して、1-デセンの二量化を行なった。

窒素置換した内容積1.0Lのオートクレーブに、窒素気流下、1-デセン(300g)及びトリエチルアルミニウム(3.6g、32mmol)を添加し、185℃にて12時間加熱した。反応後、常温まで冷却した後、窒素気流下、反応液を攪拌しながらメタノールを徐々に添加した。

次に、内容物を取り出し、塩酸水溶液で洗浄し、有機層を得た。そして減圧蒸留を行い、二量化留分240gを得た。

この留分をガスクロマトグラフィー及びGC-MSで分析したところ、二量体ビニリデンオレフィン比率は80%であり、6%は異性化したオレフィン、10%はアルカン類であった。従って、本発明の製造方法である上記実施例6で行った場合よりも低純度であることが確認できた。

[0062] 実施例7

樹脂改質剤(可塑剤)として、3-オクチルトリデカン酸オクチルを合成し、評価した。

[合成方法]

実施例4と同様の操作を行い、3-オクチルトリデカン酸285g(0.873mol)を酸ハロゲン化物とした。

次に、オクタノール113.7g(0.873mol)と脱水ピリジン75mlの混合溶液をゆっくりと滴下した。4時間還流させた後、室温まで冷却した。反応溶液から析出したピリジン塩酸塩を濾別し、残りの濾液を水500mlに注ぎ込んだ。分液ロートにより2回水洗し、重曹水により3回洗浄の後、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。乾燥剤を濾別後、カラム処理を行い目的物を無色オイルとして317g得た。

[0063] 合成した3-オクチルトリデカン酸オクチルの、¹H-NMRの測定結果を以下に示す。

[$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$]

0. 91 (9H, CH_3), 1. 30 (44H, CH_2), 2. 29 (2H, CH_2CO), 3. 98 (2H, CH_2O)

[0064] 上記で合成した3-オクチルトリデカン酸オクチルと、比較例4として、常法に従って合成したオレイン酸オクチルについて、樹脂改質剤(可塑剤)としての評価を実施した。

可塑剤評価として、加熱減量の評価を行った。評価方法はJIS K 6751-4に準じて行い、125℃、3時間加熱後の重量の減少率を加熱減量とした。

評価結果を表4に示す。

[0065] [表4]

化合物名	加熱減量 (%)
3-オクチルトリデカン酸 オクチル (実施例7)	0. 1 0
オレイン酸オクチル (比較例4)	0. 3 0

[0066] また、実施例4と同様にして、酸化安定度試験を行なった。評価結果を表5に示す。

[0067] [表5]

	3-オクチルトリデカン酸 オクチル (実施例7)	オレイン酸オクチル (比較例4)
	40℃における動粘度 (mm ² /s)	40℃における動粘度 (mm ² /s)
加熱前	2 0. 0 8	1 5. 3 3
1 4 0℃、 2 4時間加熱後	2 1. 7 4	1 9. 8 9
動粘度変化率	1. 0 4	1. 2 9

[0068] 上記の評価結果から、本発明のカルボニル化合物は、加熱減量も少なく酸化安定性にも優れており、エポキシ樹脂などの改質(可塑剤)として適していることがわかった。。

尚、エポキシ樹脂そのものは通常粘度が高く作業しにくいため、可塑剤、希釈剤を

加えて粘度を低下させて使用される。

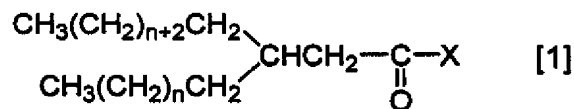
産業上の利用可能性

[0069] 本発明の長鎖分岐アルキル基含有1級カルボニル化合物は、低温流動性に優れ、高沸点を有し、かつ生分解性に優れている。従って、潤滑油、潤滑油添加剤、ペイント塗料、樹脂改質、可塑剤、化粧品基剤等に好適に使用できる。

請求の範囲

- [1] 下記式[1]に示すカルボニル化合物。

[化1]



[式中、Xは、水素、ヒドロキシ基、アルコキシ基又はポリオール由来の基であり、nは4～30である。]

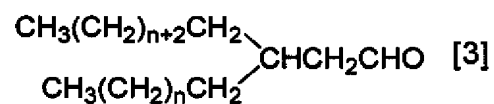
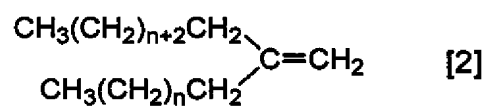
- [2] 前記式[1]のnが4～20である請求項1に記載のカルボニル化合物。
- [3] 前記式[1]のnが4～10の偶数である請求項1に記載のカルボニル化合物。
- [4] 前記式[1]のnが6である請求項1に記載のカルボニル化合物。
- [5] 前記式[1]のXが、アルコキシ基(—OR)であり、Rが炭素数6～30の炭化水素基である請求項1に記載のカルボニル化合物。
- [6] 前記カルボニル化合物が、ヒンダードアルコール由来のエステル化合物である請求項1に記載のカルボニル化合物。
- [7] 前記ヒンダードアルコールが、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン及びネオペンチルグリコールから選択される化合物である請求項6に記載のカルボニル化合物。
- [8] 請求項1～7のいずれかに記載のカルボニル化合物を含む合成潤滑油。
- [9] 請求項5に記載のカルボニル化合物を含む化粧品基剤。
- [10] 請求項5に記載のカルボニル化合物を含む可塑剤。
- [11] 下記(a)及び(b)の工程を有する請求項1に記載のカルボニル化合物の製造方法

。

(a) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n+2}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (nは4～30である)で表される化合物をメタロセン触媒を用いて二量化し、下記式[2]のビニリデン化合物を合成する工程

(b) 前記式[2]のビニリデン化合物をオキシソ反応条件下で、一酸化炭素及び水素と反応させ、下記式[3]のアルデヒド化合物を合成する工程

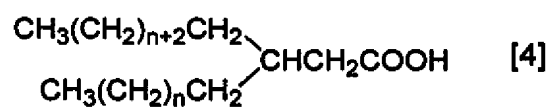
[化2]

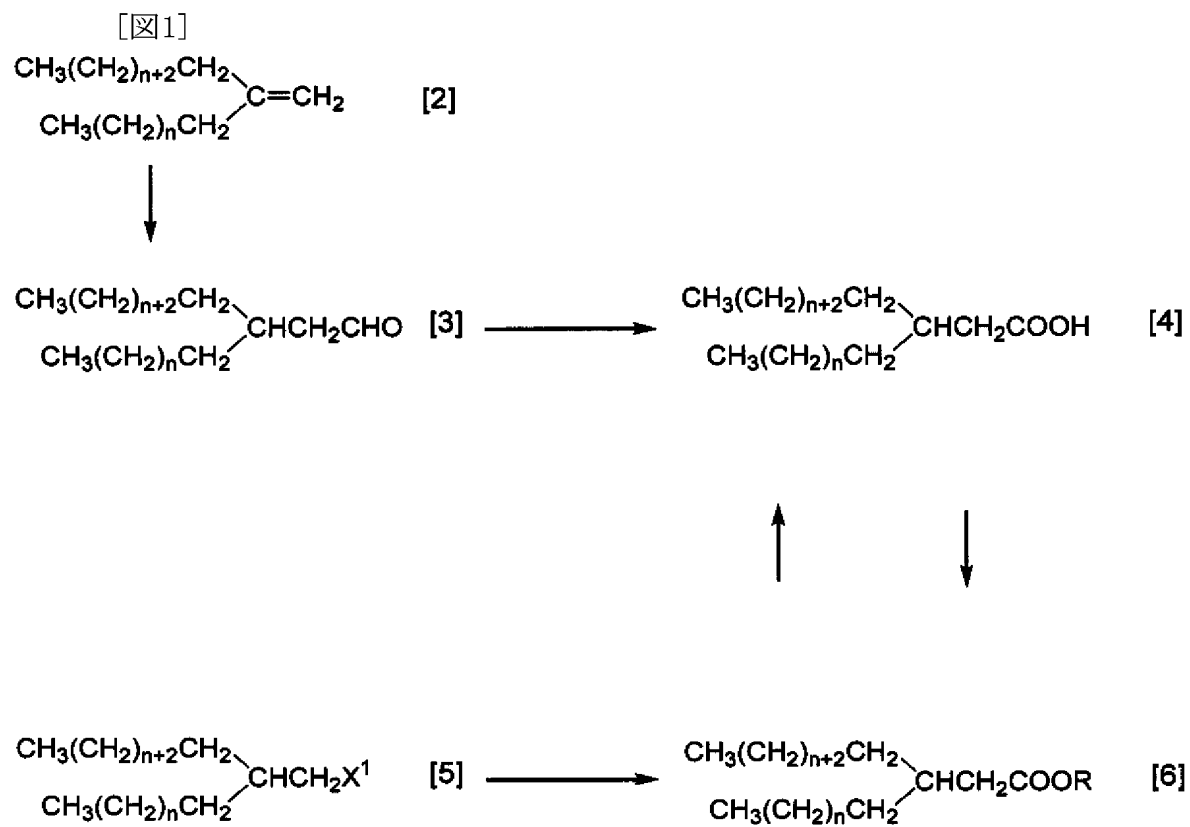


[12] さらに、下記(c)の工程を有する請求項11に記載のカルボニル化合物の製造方法
。

(c) 前記式[3]のアルデヒド化合物を酸化反応条件下で酸化して、下記式[4]のカルボン酸化合物を合成する工程

[化3]





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001223

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C07C47/02, C07C53/126, 69/24, C10M105/20, 105/24, 105/34, 105/38, 129/24, 129/40, 129/70, 129/74, A61K7/00//C10N30:00, 30:02, 30:08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C07C47/02, C07C53/126, 69/24-69/33, C10M105/20, 105/24, 105/34, 105/38, 129/24, 129/40, 129/70, 129/74, A61K7/00//C10N30:00, 30:02, 30:08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA(STN), CASREACT(STN), REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 57-200325 A (Chemische Werk Hiils AG.), 08 December, 1982 (08.12.82), Claims 1 to 3; examples 2, 3 & US 4460510 A & DE 3121573 A	1-5, 8, 10 6-7, 11-12
X	JP 8-127963 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 21 May, 1996 (21.05.96), Claim 1; compound No. 1 (Family: none)	1-4, 6, 8
X	JP 11-61646 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 05 March, 1999 (05.03.99), Claim 1; Nos. 2, 3 (Family: none)	1-4, 8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 June, 2005 (09.06.05)

Date of mailing of the international search report

26 July, 2005 (26.07.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001223

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5488121 A (SILTECH INC.), 30 January, 1996 (30.01.96), Claim 1; example 19 (Family: none)	1-5, 8
X Y	GB 1239394 A (BRITISH PETROLEUM), 14 July, 1971 (14.07.71), Claim 1; example 1 & NL 6811664 A	1-5, 8, 10 6-7
X	JP 8-183724 A (Kao Corp.), 16 July, 1996 (16.07.96), Claim 1; example 1 (Family: none)	1-3, 5, 9
X	US 5639791 A (SILTECH INC.), 17 June, 1997 (17.06.97), Claim 1; example 19 (Family: none)	1-3, 5, 9
Y	KARINEN, R.S. et al., Catalytic synthesis of a novel tertiary ether, 3-methoxy-3-methylheptane, from 1-butene, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000, 152(1-2), 253-255, page 254, left column, formula (1)	11-12
Y	Toshio SAKURAI, "Shinpan Junkatsu no Butsuri Kagaku", Saiwai Shobo, 1978, pages 201 to 204	6-7
Y	Edited by CSJ: The Chemical Society of Japan "Jikken Kagaku Koza 21 Yuki Kagaku III", Dai 4 Han, Maruzen Co., Ltd., 1991, pages 58 to 60	11-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C07C47/02, C07C53/126, 69/24, C10M105/20, 105/24, 105/34, 105/38, 129/24, 129/40, 129/70, 129/74, A61K7/00 // C10N30:00, 30:02, 30:08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C07C47/02, C07C53/126, 69/24-69/33, C10M105/20, 105/24, 105/34, 105/38, 129/24, 129/40, 129/70, 129/74, A61K7/00 // C10N30:00, 30:02, 30:08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), CASREACT (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 57-200325 A (ヘミツエ・ウェルケ・ヒュールス・アクチエンゲゼルシャフト) 1982.12.08、特許請求の範囲第1項-第3項、例2、例3 & US 4460510 A & DE 3121573 A	1-5, 8, 10 6-7, 11-12
X	JP 8-127963 A (三洋化成工業株式会社) 1996.05.21、 請求項1、化合物No. 1 (ファミリーなし)	1-4, 6, 8
X	JP 11-61646 A (三洋化成工業株式会社) 1999.03.05、 請求項1、No. 2、No. 3 (ファミリーなし)	1-4, 8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.06.2005

国際調査報告の発送日

26.07.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小柳 正之

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

4H

3345

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 5488121 A (SILTECH INC.) 1996.01.30, claim 1, example 19 (ファミリーなし)	1-5, 8
X Y	GB 1239394 A (BRITISH PETROLEUM) 1971.07.14, claim 1, example 1 & NL 6811664 A	1-5, 8, 10 6-7
X	JP 8-183724 A (花王株式会社) 1996.07.16、請求項 1、実施例 1 (ファミリーなし)	1-3, 5, 9
X	US 5639791 A (SILTECH INC.) 1997.06.17、claim 1, example 19 (ファミリーなし)	1-3, 5, 9
Y	KARINEN, R. S. et al., Catalytic synthesis of a novel tertiary ether, 3-methoxy-3-methylheptane, from 1-butene, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000, 152(1-2), 253-255, 第 2 5 4 頁左欄式 (1)	11-12
Y	桜井俊男、新版潤滑の物理化学、幸書房、1978、第 201 頁－ 第 204 頁	6-7
Y	日本化学会編、実験化学講座 21 有機化学 I I I、第 4 版、丸善株 式会社、1991、第 58 頁－第 60 頁	11-12